

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-144757

(43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 10-219660

(71)Applicant : BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 17.07.1998

(72)Inventor : KAJIWARA NARUYUKI
OGINO TAKAO
MIYAZAKI TADAAKI
KAWAGOE TAKAHIRO

(30)Priority

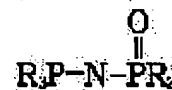
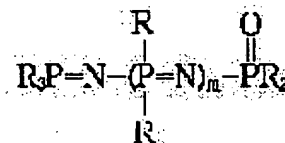
Priority number : 04115284 Priority date : 09.04.1992 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To suppress the evaporation and decomposition of an electrolyte for reducing the danger of firing or ignition, and provide superior battery performance by providing a positive electrode, a lithium storable and releasable negative electrode, and a nonaqueous electrolyte obtained by dissolving lithium salt to a specified chain-type phosphazene derivative.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte battery is formed of a positive electrode using V2O5 or the like, a Li storable and releasable negative electrode using Li metal, and a nonaqueous electrolyte containing lithium ions. As the electrolyte, a chain type phosphazene derivative having a P=N-P chain bond represented by formula I or formula II [where (m) represents 0-19, and R represents a monovalent organic group] in a frame which has viscosity at 25°C is 300 cp or less, or a solution of a lithium salt such as LiClO4 dissolved in a solvent obtained by adding an aprotic organic solvent to a chain-type phosphazene derivative having a viscosity at 25°C of 500 cp or less is used. The possibility of ruptures or firings is eliminated, even in abnormalities such as short circuit, and superior battery performances such as high voltage, high discharge capacity and the like can be attained at the same time.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3055536

[Date of registration]

14.04.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous electrolyte cell characterized by using the solution which dissolved lithium salt in the shape type phosphazene derivative of a chain with which the viscosity of 25 degrees C has the chain combination of P=N-P of 300 or less cPs in a frame as the above-mentioned electrolyte in the nonaqueous electrolyte cell which comes to provide a positive electrode, the negative electrode which can emit [occlusion and] a lithium, and the nonaqueous electrolyte containing a lithium ion.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte cell characterized by using the solution which dissolved lithium salt in the solvent which added the aprotic organic solvent to the shape type phosphazene derivative of a chain with which the viscosity of 25 degrees C has the chain combination of P=N-P of 500 or less cPs in a frame further as the above-mentioned electrolyte in the cell according to claim 1.

[Claim 3] The shape type phosphazene derivative of a chain is the following general formula (1).

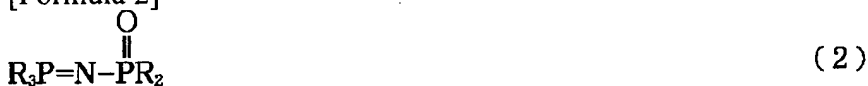
[Formula 1]



(-- however, 0-19R of m are the organic radicals of monovalence.) -- nonaqueous electrolyte cell according to claim 1 or 2 which is what is shown.

[Claim 4] The shape type phosphazene derivative of a chain is the following general formula (2).

[Formula 2]



(-- however, R is the organic radical of monovalence.) -- nonaqueous electrolyte cell according to claim 3 which is what is shown.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte cell which also attained to coincidence the cell engine performance which was related with the nonaqueous electrolyte cell, and removed the burst especially at the time of a short circuit, and the danger of ignition, and was [capacity / the high voltage, / high discharge] excellent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since a nonaqueous electrolyte cell has the description of the high voltage and a high energy consistency and shows the outstanding self-discharge nature, it attracts attention very much especially in recent years as memory backup of AV and information machines and equipment, such as a personal computer and VTR, or those cells for drive power sources. Moreover, although a nickel-cadmium battery is in use as a rechargeable battery used for these applications, as an alternative of this nickel-cadmium battery, development is tried also for various rechargeable battery-ization of a nonaqueous electrolyte cell, and that part is commercialized.

[0003] Although alkali metal especially the lithium metal, and the lithium alloy are used abundantly as an ingredient which forms the negative electrode of the above-mentioned nonaqueous electrolyte cell, in order that these may react violently with the drainage system electrolytic solution, as an electrolyte, the nonaqueous electrolyte cell which used organic solvents, such as an aprotic organic solvent, as the base, for example is used.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although a nonaqueous electrolyte cell is highly efficient as mentioned above, there is a problem in safety. Namely, to moisture, it is very high activity, for example, obturation of a cell is imperfect, in response to the time of moisture invading, hydrogen may occur or, as for the alkali metal used for the negative electrode of a nonaqueous electrolyte cell especially a lithium metal, a lithium alloy, etc., the above-mentioned negative-electrode ingredient and water may ignite.

[0005] Moreover, we are anxious about causing very dangerous situations -- since it is the low melting point (about 170 degrees C), if a high current flows rapidly at the time of a short circuit etc., a cell will generate heat unusually and, for this reason, a cell will fuse a lithium metal. Furthermore, the electrolytic solution which uses the above-mentioned organic solvent as the base along with generation of heat of a cell evaporates or decomposes, for this reason, gas occurs or the danger that the burst of a cell and ignition will be caused by this gas also becomes high.

[0006] for example, the solution which dissolved the positive electrode for the inorganic compound and dissolved lithium salt for the lithium metal in organic solvents, such as a negative electrode and an aprotic organic solvent, -- the electrolytic solution -- carrying out -- AA -- when the cartridge cell of a mold is produced and the external short circuit of the two poles of this cell is carried out, generation of heat of 150 degrees C or more may be seen, consequently a cell may explode, and, finally it may result even in ignition

[0007] Then, when temperature goes up at the time of the short circuit of a cell, and overcharge and the pressure inside a cell rises as an approach of securing the safety of a nonaqueous electrolyte cell, in the case of for example, a cartridge cell, preparing in a cell a device which inhibits that the excessive current beyond a predetermined current flows on a cell is proposed by making an electrode terminal fracture at the same time a relief valve operates.

[0008] However, when such all devices cannot trust it and it does not operate well, we are anxious about generation of heat by the excessive current becoming large, and being in a dangerous condition, and it is hard to be referred to as that still sufficient security is made.

[0009] In such a viewpoint, the appearance of the nonaqueous electrolyte cell instead of the safety practice by preparing supplementary components, such as a relief valve, as mentioned above which demonstrates safety equivalent to the lead cell and nickel-cadmium battery which are a drainage system electrolyte cell by devising and improving a cell

ingredient fundamentally is expected.

[0010] This invention was made in view of the above-mentioned situation, and controls evaporation of the electrolytic solution in low temperature, and decomposition comparatively, and it aims at offering the nonaqueous electrolyte cell which has the cell engine performance which reduced the danger of ignition and ignition to coincidence, and was excellent in it.

[0011]

[The means for solving a technical problem and the gestalt of implementation of invention] In the nonaqueous electrolyte cell which comes to provide a positive electrode, the negative electrode which can emit [occlusion and] a lithium, and the nonaqueous electrolyte containing a lithium ion as a result of inquiring wholeheartedly, in order that this invention person may attain the above-mentioned purpose As the above-mentioned electrolyte, the viscosity of 25 degrees C uses the solution which dissolved lithium salt in the shape type phosphazene derivative of a chain of 300 or less cPs, Moreover, when the viscosity of 25 degrees C uses the solution which dissolved lithium salt in the solvent which added the aprotic organic solvent to the shape type phosphazene derivative of a chain of 500 or less cPs further as the above-mentioned electrolyte The nonaqueous electrolyte cell which has the cell engine performance which could control evaporation of the electrolytic solution in low temperature and decomposition comparatively, and could reduce the danger of ignition and ignition to coincidence, and was [nature / the high voltage, high discharge capacity, / high current discharge] excellent is obtained, Moreover, when a phosphazene derivative and an aprotic solvent were mixed, it found out that it stops being able to burn easily since a protonic organic solvent coexists with a phosphazene derivative, and it could control a burst and ignition.

[0012] Namely, it is hard to cause evaporation and decomposition at the temperature of 200 degrees C or less from a viewpoint of the fundamental security of a nonaqueous electrolyte cell. It will not be burned down by a spreading fire even if there is ignition inside a cell by melting of the lithium which is a negative-electrode ingredient etc. And when it searches for many things as a solvent which has conductivity equivalent to the existing electrolyte paying attention to an inorganic polymer ingredient, the knowledge of it being very promising using the derivative of phosphazene with which a basic frame consists of nitrogen and Lynn as a constituent of the electrolytic solution is carried out, and it comes to make this invention.

[0013] In addition, although the application to the cell ingredient of a phosphazene compound has conventionally the example of all the solid state batteries that use polyphosphazene (methoxyethoxy ethoxy polyphosphazene, oligoethyleneoxy polyphosphazene, etc.) as a solid electrolyte and fire-resistant effectiveness can be expected very much in this case, the achievement of a cycle property which ion conductivity was limited only to 1 / 1000 - 1/10000, or the use in the low discharge current which becomes and was low and was restricted as compared with the usual liquefied electrolyte, and was excellent is difficult. The phosphazene derivative liquefied as mentioned above was used as a constituent of the electrolytic solution, and the new knowledge by this invention person attained conductivity equivalent to the usual liquefied electrolyte, and the outstanding cycle property.

[0014] Therefore, this invention is set on the nonaqueous electrolyte cell which comes to provide a positive electrode, the negative electrode which can emit [occlusion and] a lithium, and the nonaqueous electrolyte containing a lithium ion. As the above-mentioned electrolyte The viscosity of 25 degrees C 300cP(s) (Centipoise) The chain combination of the following P=N-P The solution which dissolved lithium salt in the solvent which added the aprotic organic solvent to the shape type phosphazene derivative of a chain with which the solution which dissolved lithium salt in the shape type phosphazene derivative of a chain which it has in a frame, or the viscosity of 25 degrees C has the chain combination of P=N-P of 500 or less cPs in a frame further is used.

[0015] Hereafter, if this invention is explained in more detail, the solution which dissolved lithium salt in the solvent with which the solution with which the viscosity of 25 degrees C dissolved lithium salt in the phosphazene derivative of 300 or less cPs as mentioned above, or the viscosity of 25 degrees C added the aprotic organic solvent to the phosphazene derivative of 500 or less cPs further will be used for the electrolyte of the nonaqueous electrolyte cell of this invention.

[0016] Here, as a phosphazene derivative which is an electrolytic-solution solvent, the shape of chain type phosphazene derivative which has the chain combination of P=N-P in a frame is used.

[0017] In this case, as this shape type phosphazene derivative of a chain, what is shown by the following general formula (1) is desirable, and what is shown especially by the following general formula (2) is desirable.

[0018]

[Formula 3]



(However, 0-19R of m are the organic radicals of monovalence.)

[0019] In the above-mentioned formula, it becomes compoundable [the solvent which has the proper viscosity which can be equal to use as the electrolytic solution, and the solubility suitable for mixing] by choosing moderately R which is the organic radical of monovalence. Although the dissolution mechanism of the lithium salt to a phosphazene solvent is still unknown, to have the shape of a solution with comparatively low viscosity as a phosphazene derivative, and to be the structure where lithium salt may be dissolved good is desired. For this reason, as for the organic radical R of monovalence, it is advantageous to include ether linkage, and it is also possible to be able to mention an alkoxy group or alkoxy permutation alkoxy groups, such as an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, and a methoxyethoxy ethoxy radical, etc. as an organic radical R of such monovalence, and to replace the hydrogen in the organic radical R of the above-mentioned monovalence by halogens, such as a fluorine and a bromine.

[0020] For example, in the shape type phosphazene derivative of a chain which has the chain combination of Lynn and nitrogen in a basic frame, by what added the propoxy group to the both-ends section of P=N-P structure, the viscosity in 25 degrees C can be reduced up to about 30 cP(s), and hypoviscosity-ization can be attained more as compared with the phosphazene derivative of an annular mold, and the lithium salt solubility to about one mol is acquired by coincidence to 1kg of phosphazene derivatives.

[0021] When an aprotic organic solvent is not used for the above-mentioned phosphazene derivative, especially the viscosity in 25 degrees C uses the thing of 100 or less cPs below 300 centipoises (cP). Ion conductivity falls remarkably according to increase of the viscous drag of a solution, and it becomes deficient in performance in use at the low temperature below the freezing point at the same time it will be hard coming to dissolve lithium salt and the wettability to a positive-electrode ingredient and a separator will also fall, if the viscosity of a phosphazene derivative exceeds 300cP(s).

[0022] In this invention, what mixed the aprotic organic solvent further to the above-mentioned phosphazene derivative can also be used as an electrolytic-solution solvent. In this case, although especially an aprotic organic solvent is not limited, ether compounds, ester compounds, etc., such as 1, 2-dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, and propylene carbonate, are used suitably, for example.

[0023] Moreover, although the phosphazene derivative used here can use the same thing as the above, 500 or less cPs especially of viscosity in 25 degrees C are set to 300 or less cPs. If this viscosity exceeds 500cP(s), even after mixing with an aprotic organic solvent, it becomes hyperviscosity, and it becomes difficult to attain the ion conductivity optimal as a nonaqueous electrolyte cell for this reason.

[0024] As for the rate of the phosphazene derivative mixed to an aprotic solvent, it is desirable to make it the volume fraction to the whole mixed solvent, and to consider as 50% or more and 90% or less. There is a case where the effectiveness that the rate of a phosphazene derivative controls the burst of a cell and ignition at less than 50% becomes less enough. Since it becomes near on the other hand when a phosphazene derivative is used independently if this rate exceeds 90%, the viscosity of a solution may increase, the lithium ion conductivity which is suitable for high current discharge when the phosphazene derivative with which the viscosity in 25 degrees C exceeds 300cP(s) for this reason is used may become difficult to get, and it may become deficient in performance in use at the low temperature below the freezing point.

[0025] one sort chosen from LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, and LiAsF₆ although not limited especially as lithium salt which dissolves in the mixed solvent of the lithium salt used as a source of a lithium ion, i.e., a phosphazene derivative independent solvent, and a phosphazene derivative and an aprotic solvent -- or two or more sorts are used suitably. As for the addition of this lithium salt, it is desirable to consider as 0.2-1 mol to the 1kg of the above-mentioned solvents.

[0026] As a positive-electrode ingredient of the above-mentioned cell, conductive polymers, such as metallic sulfide of the metallic oxide of V₂O₅, V₆O₁₃, MnO₂ and MoO₃, and LiCoO₂ grade, TiS₂, and MoS₂ grade and the poly aniline, etc. can be used.

[0027] Moreover, although a negative-electrode ingredient contains a lithium, carbon materials, such as a graphite

which specifically doped the lithium metal, the lithium, and an alloy with aluminum, an indium, lead, zinc, etc. and a lithium, etc. can be used.

[0028] Since the short circuit of the current by contact of two poles is prevented between the above-mentioned forward negative electrodes, a separator can be made to intervene in the nonaqueous electrolyte cell of this invention. Although the nonwoven fabric made of synthetic resin, such as the ingredient which can prevent contact of two poles certainly, and, and contains or is made as a separator, for example, polytetrafluoroethylene, polypropylene, and polyethylene, a thin layer film, etc. can be mentioned, polypropylene with a thickness of about 20-50 micrometers or the microporous film made from polyethylene is used especially preferably. [letting the electrolytic solution pass]

[0029] In addition, as a configuration member of others of this invention cell, what is usually used can be used convenient. Moreover, especially the gestalt of a cell is not restricted but can take various gestalten, such as a telescopic cell of a coin type, a carbon button type, a paper type, a square shape, or spiral structure.

[0030]

[Example] Although an example and the example of a comparison are shown and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not restricted to the following example.

[0031] Let the banazin san ghost shown with an example 1 and the [examples 1 and 2 of comparison] chemical formula LiV_3O_8 be positive active material. After having used, having added acetylene black as an electric conduction assistant, adding the Teflon binder the 10 sections as the ten sections and a binder to the 3OLiV_8100 section and kneading with an organic solvent (ethyl acetate, and 50 / 50 volume % mixed solvent of ethanol), the positive-electrode sheet of the shape of a thin layer with 100 micrometers [in thickness] and a width of face of 40mm was produced with roll rolling.

[0032] Next, aluminium foil with a thickness of 25 micrometers was used as the charge collector, this charge collector that applied electroconductive glue to the front face with the above-mentioned positive-electrode sheet of two sheets was put, the lithium metallic foil with a thickness of 150 micrometers was piled up and wound up through the separator which becomes this from the microporous film with a thickness of 25 micrometers made from polypropylene, and the spiral structure electrode was produced. At this time, positive-electrode die length was about 260mm.

[0033] this spiral structure electrode -- AA -- the electrolyte which dissolved LiPF_6 in three kinds of each electrolytic-solution solvent which holds in a mold container and is shown in Table 1 by the concentration of 0.5 mols/kg -- pouring in -- obturating -- three kinds of AA -- it assembled the mold lithium cell ten each at a time.

[0034] Here, phosphazene-No.1 which is the phosphazene derivative used as an electrolytic-solution solvent was set to have the chain structure ($\text{R}_{13}\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{R}_{22}$), and it used the thing whose R_1 is three $-\text{OCH}_2\text{CF}$ and whose R_2 is $-\text{OC}_2\text{H}_5$ set. Moreover, phosphazene No.2 are obtained by permuting the chlorine with cyclic structure (NPCl_2) of n (however, n 3-5) by $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ set.

[0035] About three kinds of cells produced as mentioned above, the early cell property (an electrical potential difference, internal resistance) was evaluated, and the charge-and-discharge cycle engine performance, high-rate-discharge nature (current dependency of discharge capacity), and safety were evaluated by the following appraisal method. A result is shown in Table 1.

[0036] (Appraisal method)

Charge and discharge were repeated up to 50 cycles on the conditions of charge-and-discharge cycle property upper limit electrical-potential-difference 3.0V, minimum electrical-potential-difference 2.0V, 100mA of discharge currents, and 50mA of charging currents, the capacity retention to the early stages of the time was investigated, and the three-cell average was shown.

[0037] After performing the charge and discharge of 5 cycle high-rate-discharge nature and charging to 3.0V, it discharged by 50mA first, and it charged again and discharged by 500mA succeedingly. It performed this actuation at a time about two cells, the discharge capacity in each current value was calculated, and it asked for capacity retention by (500mA from discharge capacity)/at the time of discharge (it is the discharge capacity at the time of discharge at 50mA).

[0038] After performing the charge and discharge of 5 cycle safety and charging to 3.0V, the external short circuit of the positive/negative two poles was connected and carried out with lead wire, and the existence of change of a cell appearance and burst ignition was checked using five cells.

[0039]

[Table 1]

		電 解 液 溶 媒		電池初期特性		サイクル性能			高 率 放 電 性			安 全 性
		溶 媒 種	粘 度 (cP)	電 圧 (V)	内 部 抵 抗 (mΩ)	初 期 (mAh)	50サイ クル (mAh)	保持率 (%)	50mA (mAh)	500mA (mAh)	保持率 (%)	
実施例	1	ホスファゼン No.1	35	3.33	190	755	725	96	755	685	91	全く異常なし
	1	ホスファゼン No.2	400	3.26	400	690	585	85	690	470	68	全く異常なし
比較例	2	プロピレンカー ボネート + エチレンカー ボネート*	20	3.33	180	760	730	96	760	690	91	3本： 液もれ発生 2本： 破裂発火

*両溶媒を50体積%ずつ混合

[0040] The conventional cell using the organic solvent as an electrolytic-solution solvent as shown in Table 1 (example 2 of a comparison), As for the cell (example 1) using the phosphazene derivative of moderate viscosity as an electrolytic-solution solvent, it turns out to having caused a liquid spill, a burst, and ignition at the time of a short circuit that it is not inferior even if it compares with the conventional cell using an organic solvent about it is completely normal and very safe and the cell engine performance also at the time of a short circuit.

[0041] When the phosphazene derivative which has the chain structure especially is used, internal resistance is low and it is admitted that the cell engine performance is also most excellent.

[0042] Moreover, although abnormalities, such as ignition, were not seen like the example 1 at the time of a short circuit by the cell (example 1 of a comparison) using the phosphazene derivative with which viscosity exceeds 300cP(s) as an electrolytic-solution solvent, since solvent viscosity is too high, the discharge capacity under a high current is in the inclination to decrease considerably and for the cycle engine performance to be also inferior.

[0043] The cell which has the same structure as an example 1 was assembled using the electrolyte which dissolved LiPF₆ in the same positive-electrode ingredient and same negative-electrode ingredient as an example 2 and the [example 3 of comparison] example 1, and two kinds of each electrolytic-solution solvent shown in Table 2 by the concentration of 0.5 mols/kg every ten per one kind of above-mentioned electrolytic-solution solvent.

[0044] Here, as a phosphazene derivative, it set with the chain structure (R13 P=N-P (O) R22), and the thing whose R1 is three -OCH₂CF and whose R2 is -OC₂H₅ set was used.

[0045] As a nonprotic solvent mixed with a phosphazene derivative, 1 and 2-dimethoxyethane was chosen, the mixing ratio with a phosphazene derivative was changed, and electrolysis solvent liquid was prepared. Moreover, the electrolytic-solution solvent used in the example 3 of a comparison consists only of a nonprotic solvent, and used the mixture of 1 and 2-dimethoxyethane and propylene carbonate.

[0046] The same evaluation as an example 1 was performed about two kinds of cells produced as mentioned above. A result is written together to Table 2.

[0047]

[Table 2]

		電 解 液 溶 媒		電池初期特性		サイクル性能			高 率 放 電 性			安 全 性
		溶 媒 種 (体積% 体積%)	粘 度 (cP)	電 圧 (V)	内 部 抵 抗 (mΩ)	初 期 (mAh)	50サイ クル (mAh)	保持率 (%)	50mA (mAh)	500mA (mAh)	保持率 (%)	
実 施 例	2	鎖状構造ホス ファゼン誘導体/ 1,2-ジメトキシ エタン (85/15)	13	3.30	140	760	730	96	760	705	93	全 く 異 常 な し
比 較 例	3	プロピレンカー ボネート/1,2- ジメトキシエ タン (50/50)	10	3.30	140	770	740	96	770	725	94	2本 : 液もれ発生 3本 : 破裂発火

[0048] The cell using the electrolytic-solution solvent which consists only of an aprotic organic solvent as shown in Table 2 (example 3 of a comparison), As for the cell (example 2) using the mixture of a phosphazene derivative and an aprotic organic solvent as an electrolytic-solution solvent, it turns out to having caused a liquid spill, a burst, and ignition at the time of a short circuit that it is not inferior even if it compares with the conventional cell using an organic solvent about it is completely normal and very safe and the cell engine performance also at the time of a short circuit.

[0049] It is admitted by using the phosphazene derivative which has the chain structure especially that the level which the electrolysis solvent of hypoviscosity was obtained and was more excellent also as cell engine performance can be attained.

[0050]

[Effect of the Invention] Since the solution which dissolved lithium salt in the solvent which added the aprotic organic solvent to the solution or phosphazene derivative which dissolved lithium salt in the shape type phosphazene derivative of a chain as an electrolyte further is being used for the nonaqueous electrolyte cell of this invention, it can attain the cell engine performance which does not have danger, such as a burst and ignition, at the time of abnormalities, such as a short circuit,, either, and was excellent in it.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-144757

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-219660
(62) 分割の表示 特願平5-92204の分割
(22) 出願日 平成5年(1993) 3月26日

(31) 優先権主張番号 特願平4-115284
(32) 優先日 平4(1992) 4月9日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋1丁目10番1号
(72) 発明者 梶原 鳴雪
愛知県名古屋市中区西山台117
(72) 発明者 荻野 隆夫
埼玉県所沢市北原町870-5
(72) 発明者 宮崎 忠昭
東京都東大和市立野3-1293-10
(72) 発明者 川越 隆博
埼玉県所沢市青葉台1302-57
(74) 代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【要約】

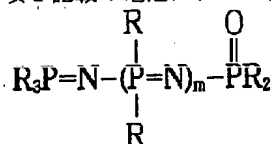
【解決手段】 正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオンを含む非水電解質とを具備してなる非水電解質電池において、上記電解質として、25℃の粘度が300cP以下のP=N-Pの鎖状結合を骨格に持つ鎖状型ホスファゼン誘導体にリチウム塩を溶解した溶液を使用したことを特徴とする非水電解質電池。

【効果】 本発明の非水電解質電池は、電解質として鎖状型ホスファゼン誘導体にリチウム塩を溶解した溶液又はホスファゼン誘導体に更に非プロトン性有機溶媒を加えた溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を使用しているので、短絡などの異常時にも破裂、発火等の危険性がなく、かつ優れた電池性能を達成できるものである。

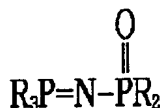
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオンを含む非水電解質とを具備してなる非水電解質電池において、上記電解質として、25℃の粘度が300cP以下の $P=N-P$ の鎖状結合を骨格に持つ鎖状型ホスファゼン誘導体にリチウム塩を溶解した溶液を使用したことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 2】 請求項 1 記載の電池において、上記電解



(但し、 m は0～19、 R は一価の有機基である。)で示されるものである請求項 1 又は 2 記載の非水電解質電池。



(但し、 R は一価の有機基である。)で示されるものである請求項 3 記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質電池に関し、特に短絡時における破裂、発火の危険性を取り除き、かつ高電圧、高放電容量などの優れた電池性能も同時に達成した非水電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】非水電解質電池は、高電圧、高エネルギー密度という特徴を有し、優れた自己放電性を示すことから、近年、特にパソコン、VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源用電池として非常に注目されている。また、これらの用途に用いる二次電池としてはニカド電池が主流となっているが、このニカド電池の代替として非水電解質電池の二次電池化も種々開発が試みられ、その一部は商品化されている。

【0003】上記非水電解質電池の負極を形成する材料としてはアルカリ金属、特にリチウム金属やリチウム合金が多用されているが、これらは水系電解液と激しく反応するため、電解質としては、例えば非プロトン性有機溶媒等の有機溶媒をベースとした非水電解質電池が使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】非水電解質電池は上記のように高性能ではあるものの、安全性において問題がある。即ち、非水電解質電池の負極に用いるアルカリ金属、特にリチウム金属やリチウム合金等は水分に対して非常に高活性であり、例えば電池の封口が不完全で水分が侵入したときに、上記負極材料と水とが反応して水素が発生したり発火したりする場合もある。

【0005】また、リチウム金属は低融点(約170

質として、25℃の粘度が500cP以下の $P=N-P$ の鎖状結合を骨格に持つ鎖状型ホスファゼン誘導体に更に非プロトン性有機溶媒を加えた溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を使用したことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項 3】 鎖状型ホスファゼン誘導体が、下記一般式(1)

【化1】

(1)

【請求項 4】 鎖状型ホスファゼン誘導体が、下記一般式(2)

【化2】

(2)

℃)であるため、短絡時等に大電流が急激に流れると、電池が異常に発熱し、このため電池が熔融するなど、非常に危険な状況を引き起こすことが懸念される。更に、電池の発熱につれて上記有機溶媒をベースとする電解液が気化又は分解し、このためガスが発生したり、このガスにより電池の破裂、発火が引き起こされる危険性も高くなる。

【0006】例えば、無機化合物を正極、リチウム金属を負極、非プロトン性有機溶媒等の有機溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を電解液として単三型の筒形電池を作製し、この電池の両極を外部短絡させた場合、150℃以上の発熱が見られ、その結果、電池が破裂し、最終的に発火にまで至ることもある。

【0007】そこで、非水電解質電池の安全性を確保する方法として、例えば筒形電池の場合、電池の短絡時や過充電時に温度が上がって電池内部の圧力が上昇したとき、安全弁が作動すると同時に電極端子を破断させることにより所定の電流以上の過大電流が電池に流れることを抑止するような機構を電池に設けることが提案されている。

【0008】しかし、このような機構がすべて信頼できるわけではなく、うまく作動しない場合、過大電流による発熱が大きくなり危険な状態となることが懸念され、未だ十分な安全確保がなされているとはいえない。

【0009】このような観点において、上記のように安全弁などの付帯部品を設けることによる安全対策ではなく、根本的に電池材料を工夫、改良することにより水系電解質電池である鉛電池やニカド電池と同等の安全性を発揮する非水電解質電池の出現が期待されている。

【0010】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、比較的低温での電解液の気化、分解を抑制し、同時に発火、引火の危険性を減じ、かつ優れた電池性能を有する

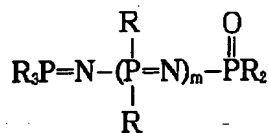
非水電解質電池を提供することを目的とする。

【0011】

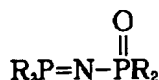
【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオンを含む非水電解質とを具備してなる非水電解質電池において、上記電解質として、25℃の粘度が300cP以下の鎖状型ホスファゼン誘導体にリチウム塩を溶解した溶液を使用すること、また、上記電解質として、25℃の粘度が500cP以下の鎖状型ホスファゼン誘導体に更に非プロトン性有機溶媒を加えた溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を使用することにより、比較的低温での電解液の気化、分解を抑制し、同時に発火、引火の危険性を減じることができ、かつ高電圧、高放電容量、大電流放電性などの優れた電池性能を有する非水電解質電池が得られること、また、ホスファゼン誘導体と非プロトン性溶媒とを混合する場合、プロトン性有機溶媒はホスファゼン誘導体と共存するため燃焼し難くなり、破裂、発火を抑制できることを見出した。

【0012】即ち、非水電解質電池の根本的な安全確保という観点から、200℃以下の温度で気化や分解を起こし難く、仮に負極材料であるリチウムの熔融等により電池内部での発火があっても類焼せず、かつ既存の電解質と同等の導電性を有する溶媒として無機高分子材料に着目し、種々探索したところ、基本骨格が窒素とリンからなるホスファゼンの誘導体を電解液の構成物質として用いることが非常に有望であることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0013】なお、従来より、ホスファゼン化合物の電池材料への応用はポリホスファゼン（メトキシエトキシエトキシポリホスファゼンやオリゴエチレンオキシポリホスファゼンなど）を固体電解質として用いる全固体電池の例があり、この場合、難燃効果は非常に期待できる



(1)



(2)

(但し、mは0～19、Rは一価の有機基である。)

【0019】上記式において、一価の有機基であるRを適度を選択することにより、電解液として使用に耐え得る適正な粘度、混合に適する溶解性を有する溶媒の合成が可能となる。ホスファゼン溶媒へのリチウム塩の溶解メカニズムは未だ不明であるものの、ホスファゼン誘導体としては、粘度が比較的低い溶液状であり、かつリチウム塩を良好に溶解し得る構造であることが望まれる。このため、一価の有機基Rはエーテル結合を含むことが有利であり、このような一価の有機基Rとしてはエトキ

ものの、イオン導電性は通常の液状電解質に比較して1/1000～1/10000とかなり低く、限られた低放電電流における使用にのみ限定され、また優れたサイクル特性の達成は困難である。上記のように液状のホスファゼン誘導体を電解液の構成物質として使用し、通常の液状電解質と同等の導電性、優れたサイクル特性を達成したのは本発明者による新知見である。

【0014】従って、本発明は、正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な負極と、リチウムイオンを含む非水電解質とを具備してなる非水電解質電池において、上記電解質として、25℃の粘度が300cP（センチポイズ）以下のP=N-Pの鎖状結合を骨格に持つ鎖状型ホスファゼン誘導体にリチウム塩を溶解した溶液又は25℃の粘度が500cP以下のP=N-Pの鎖状結合を骨格に持つ鎖状型ホスファゼン誘導体に更に非プロトン性有機溶媒を加えた溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を使用したものである。

【0015】以下、本発明を更に詳しく説明すると、本発明の非水電解質電池の電解質は、上述したように25℃の粘度が300cP以下のホスファゼン誘導体にリチウム塩を溶解した溶液又は25℃の粘度が500cP以下のホスファゼン誘導体に更に非プロトン性有機溶媒を加えた溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を使用したものである。

【0016】ここで、電解液溶媒であるホスファゼン誘導体としては、P=N-Pの鎖状結合を骨格に持つ鎖状型のホスファゼン誘導体を使用する。

【0017】この場合、この鎖状型ホスファゼン誘導体としては、下記一般式(1)で示されるものが好ましく、特に下記一般式(2)で示されるものが好ましい。

【0018】

【化3】

シ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ基又はアルコキシ置換アルコキシ基などを挙げることができ、また上記一価の有機基R中の水素をフッ素、臭素等のハロゲン元素で置き換えることも可能である。

【0020】例えばリンと窒素の鎖状結合を基本骨格に持つ鎖状型ホスファゼン誘導体において、P=N-P構造の両末端部にプロポキシ基を付加したもので、25℃における粘度を約30cPまで低減することができ、環状型のホスファゼン誘導体に比較してより低粘度化を

図ることができ、また、同時にホスファゼン誘導体1kgに対して約1モルまでのリチウム塩溶解性が得られる。

【0021】上記ホスファゼン誘導体は、非プロトン性有機溶媒を用いない場合、25℃における粘度は300センチポイズ(cP)以下、特に100cP以下のものを使用する。ホスファゼン誘導体の粘度が300cPを超えるとリチウム塩が溶解し難くなり、また正極材料、セパレーターへの濡れ性も低下すると同時に、溶液の粘性抵抗の増大によりイオン導電性が著しく低下し、また、氷点以下の低温での使用においては性能不足となる。

【0022】本発明においては、上記ホスファゼン誘導体に更に非プロトン性有機溶媒を混合したものを電解液溶媒として用いることもできる。この場合、非プロトン性有機溶媒は特に限定されるものではないが、例えば1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネート等のエーテル化合物やエステル化合物などが好適に用いられる。

【0023】また、ここで用いるホスファゼン誘導体は上記と同様のものを用いることができるが、25℃における粘度は500cP以下、特に300cP以下とする。この粘度が500cPを超えると非プロトン性有機溶媒と混合した後も高粘度となり、このため非水電解質電池として最適なイオン導電性を達成することが困難となる。

【0024】非プロトン性溶媒に混合するホスファゼン誘導体の割合は、混合溶媒全体に対する体積分率にして50%以上かつ90%以下とすることが好ましい。ホスファゼン誘導体の割合が50%未満では電池の破裂、発火を抑制する効果が十分ではなくなる場合がある。一方、この割合が90%を超えると、ホスファゼン誘導体を単独で用いた場合に近くなるので溶液の粘度が増大し、このため25℃における粘度が300cPを超えるホスファゼン誘導体を用いた場合、大電流放電に適するリチウムイオン導電性が得難くなり、また、氷点以下の低温での使用においては性能不足となる場合がある。

【0025】リチウムイオン源として用いるリチウム塩、即ちホスファゼン誘導体単独溶媒又はホスファゼン誘導体と非プロトン性溶媒との混合溶媒に溶解するリチウム塩としては特に限定されるものではないが、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 及び LiAsF_6 から選ばれた1種又は2種以上が好適に使用される。このリチウム塩の添加量は、上記溶媒1kgに対して0.2~1モルとすることが好ましい。

【0026】上記電池の正極材料としては、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MoO_3 、 LiCoO_2 等の金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマーなどを使用することができる。

【0027】また、負極材料はリチウムを含むものであ

るが、具体的にはリチウム金属、リチウムとアルミニウム、インジウム、鉛、亜鉛等との合金、リチウムをドーピングした黒鉛等の炭素材料などを使用することができる。

【0028】本発明の非水電解質電池においては、上記正負極間に両極の接触による電流の短絡を防ぐためセパレーターを介在させることができる。セパレーターとしては、両極の接触を確実に防止し得、かつ電解液を通したり含んだりできる材料、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルムなどを挙げることができるが、特に厚さ20~50 μm 程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルムが好ましく用いられる。

【0029】なお、本発明電池のその他の構成部材としては、通常使用されているものを支障なく用いることができる。また、電池の形態は特に制限されず、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の筒型電池など、種々の形態をとることができる。

【0030】

【実施例】以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0031】[実施例1、比較例1、2] 化学式 LiV_3O_8 で示されるバナジウム酸化物を正極活物質として用い、 LiV_3O_8 100部に対して導電助剤としてアセチレンブラックを10部、結着剤としてテフロンバインダーを10部添加し、有機溶媒(酢酸エチルとエタノールの50/50体積%混合溶媒)で混練した後、ロール圧延により厚さ100 μm 、幅40mmの薄層状の正極シートを作製した。

【0032】次に、厚さ25 μm のアルミニウム箔を集電体とし、2枚の上記正極シートにより表面に導電性接着剤を塗布した該集電体を挟み込み、これに厚さ25 μm のポリプロピレン製の微孔性フィルムからなるセパレーターを介して厚さ150 μm のリチウム金属箔を重ね合わせて巻き上げ、スパイラル構造電極を作製した。このとき正極長さは約260mmであった。

【0033】このスパイラル構造電極を単三型容器に収容し、表1に示す3種類の電解液溶媒それぞれに LiPF_6 を0.5モル/kgの濃度で溶解した電解質を注入して封閉し、3種類の単三型リチウム電池を各々10本ずつ組み立てた。

【0034】ここで、電解液溶媒として用いたホスファゼン誘導体であるホスファゼン-No. 1は、鎖状構造を持つ($\text{R}^1_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{R}^2_2$)において、 R^1 が $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 基、 R^2 が $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 基であるものを使用した。また、ホスファゼン-No. 2は、環状構造を持つ(NPCl_2) $_n$ (但し、 n は3~5)の塩素を $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 基で置換することにより得られたものである。

【0035】上記のようにして作製した3種類の電池について、初期の電池特性（電圧、内部抵抗）を評価し、また、下記の評価法により充放電サイクル性能、高率放電性（放電容量の電流依存性）、及び安全性を評価した。結果を表1に示す。

【0036】（評価法）

充放電サイクル特性

上限電圧3.0V、下限電圧2.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で50サイクルまで充放電を繰り返し、その時点での初期に対する容量保持率を調べ、電池3本での平均値を示した。

【0037】高率放電性

5サイクルの充放電を行い、3.0Vまで充電した後、

まず50mAで放電し、再度充電し、引き続き500mAで放電した。この操作を電池2本ずつについて行い、各電流値での放電容量を求め、（500mAで放電時の放電容量）／（50mAで放電時の放電容量）から容量保持率を求めた。

【0038】安全性

5サイクルの充放電を行い、3.0Vまで充電した後、正負両極をリード線で結線し、外部短絡させて、5本の電池を用いて電池外観の変化、破裂発火の有無をチェックした。

【0039】

【表1】

		電 解 液 溶 媒		電池初期特性		サイクル性能			高 率 放 電 性			安 全 性
		溶 媒 種	粘 度 (cP)	電 圧 (V)	内 部 抵 抗 (mΩ)	初 期 (mAh)	50サイ クル (mAh)	保持率 (%)	50mA (mAh)	500mA (mAh)	保持率 (%)	
実施例	1	ホスファゼン No.1	35	3.33	190	755	725	96	755	685	91	全く異常 なし
	1	ホスファゼン No.2	400	3.26	400	690	585	85	690	470	68	全く異常 なし
比較例	2	プロピレンカー ボネート + エチレンカー ボネート	20	3.33	180	760	730	96	760	690	91	3本： 液もれ発生 2本： 破裂発火

*両溶媒を50体積%ずつ混合

【0040】表1に示したように、電解液溶媒として有機溶媒を用いた従来の電池（比較例2）は、短絡時に液漏れや破裂、発火を引き起こしているのに対し、適度な粘度のホスファゼン誘導体を電解液溶媒として用いた電池（実施例1）は、短絡時にも全く異常がなく、非常に安全であること、また電池性能に関しては、有機溶媒を用いた従来の電池と比較しても劣っていないことがわかる。

【0041】特に、鎖状構造を持つホスファゼン誘導体を用いた場合、内部抵抗が低く、また、電池性能も最も優れていることが認められる。

【0042】また、粘度が300cPを超えるホスファゼン誘導体を電解液溶媒として用いた電池（比較例1）では、短絡時には実施例1と同様に発火等の異常が見られなかったが、溶媒粘度が高すぎるため、大電流下の放電容量はかなり少なくなり、またサイクル性能も劣る傾向にある。

【0043】〔実施例2、比較例3〕実施例1と同様の正極材料及び負極材料、表2に示す2種類の電解液溶媒

それぞれにLiPF₆を0.5モル/kgの濃度で溶解した電解質を用い、実施例1と同様の構造を有する電池を上記電解液溶媒1種類につき10本ずつ組み立てた。

【0044】ここで、ホスファゼン誘導体としては、鎖状構造を持つ(R¹₃P=N-P(O)R²₂)においてR¹が-OCH₂CF₃基、R²が-OC₂H₅基であるものを使用した。

【0045】ホスファゼン誘導体と混合する非プロトン溶媒としては、1,2-ジメトキシエタンを選択し、ホスファゼン誘導体との混合比を変化させて電解液溶媒液を調製した。また、比較例3で用いた電解液溶媒は非プロトン溶媒のみからなるものであり、1,2-ジメトキシエタンとプロピレンカーボネートとの混合物を用いた。

【0046】上記のように作製した2種類の電池につき、実施例1と同様の評価を行った。結果を表2に併記する。

【0047】

【表2】

		電 解 液 溶 媒		電池初期特性		サイクル性能			高 率 放 電 性			安 全 性
		溶 媒 種 (体積% 体積%)	粘 度 (cP)	電 圧 (V)	内 部 抵 抗 (mΩ)	初 期 (mAh)	50サイ クル (mAh)	保 持 率 (%)	50mA (mAh)	500mA (mAh)	保 持 率 (%)	
実 施 例	2	鎖状構造ホス ファゼン誘導体/ 1,2-ジメトキシ エタン (85/15)	13	3.30	140	760	730	96	760	705	93	全く異常 なし
比 較 例	3	プロピレンカー ボネート/1,2- ジメトキシエ タン (50/50)	10	3.30	140	770	740	96	770	725	94	2本: 液もれ発生 3本: 破裂発火

【0048】表2に示したように、非プロトン性有機溶媒のみからなる電解液溶媒を用いた電池（比較例3）は、短絡時に液漏れや破裂、発火を引き起こしているのに対し、ホスファゼン誘導体と非プロトン性有機溶媒の混合物を電解液溶媒として用いた電池（実施例2）は、短絡時にも全く異常がなく、非常に安全であること、また、電池性能に関しては、有機溶媒を用いた従来の電池と比較しても劣っていないことがわかる。

【0049】特に、鎖状構造を持つホスファゼン誘導体を用いることにより低粘度の電解溶媒が得られ、また、

電池性能としてもより優れたレベルが達成できることが認められる。

【0050】

【発明の効果】本発明の非水電解質電池は、電解質として鎖状型ホスファゼン誘導体にリチウム塩を溶解した溶液又はホスファゼン誘導体に更に非プロトン性有機溶媒を加えた溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を使用しているので、短絡などの異常時にも破裂、発火等の危険性がなく、かつ優れた電池性能を達成できるものである。